

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035494

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

C08G 73/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-207499

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 22.07.1999

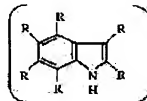
(72)Inventor : KANEKO SHINAKO
NISHIYAMA TOSHIHIKO
FUJIWARA MASAKI
HARADA MANABU
KUROSAKI MASAHIITO

(54) SECONDARY BATTERY USING INDOLE POLYMER AND CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance electromotive force and cycle characteristic and perform a quick charge and discharge by using an indole polymer as an electrode active material and using proton as the charge carrier of this polymer.

SOLUTION: In this battery, an indole polymer having a structure unit represented by the formula is used as an electrode active material. In the formula, R represents hydrogen atom, halogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a sulfuric group, a nitro group, a cyano group, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an amino group, an alkylthio group, an arylthio group or the like, and at least one R has a substituent other than hydrogen atom. This electrode preferably contains 30-90 wt.% of the indole polymer. The electrolyte used for this battery is an aqueous solution or nonaqueous solution containing proton, and the content of the proton is preferably set to 10-3 mol/l-18 mol/l.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3348405

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-35494
(P2001-35494A)

(43) 公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコート [®] (参考)
H 0 1 M 4/60		H 0 1 M 4/60	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	5 H 0 0 3
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-207499

(22) 出願日 平成11年7月22日 (1999.7.22)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 金子 志奈子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

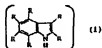
(54) 【発明の名称】 インドール系高分子を用いた二次電池及びキャパシタ

(57) 【要約】

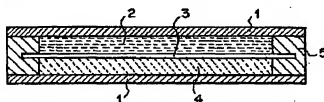
【課題】 酸性雰囲気下において、高い安定性と高い反応性を有する高分子を電極活物質として用い、高い起電力と高いサイクル特性を併せ持ち、かつ急速充放電が可能な二次電池及びキャパシタを提供することにある。

【解決手段】 電極活物質として一般式 (1) で示される構成単位を有するインドール系高分子を用い、その高分子の電荷キャリアとしてプロトンを用いる二次電池及びキャパシタ。

【化1】



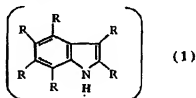
式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基等を示し、少なくとも1つのRは水素原子以外の置換基を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極活物質として下記一般式 (1) で示される構成単位を有するインドール系高分子を含有し、その高分子の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

【化 1】



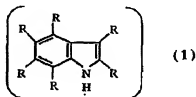
(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基等を示し、少なくとも1つのRは水素原子以外の置換基を有する)

【請求項 2】 前記インドール系高分子を 30 重量%～95 重量%含有するインドール系高分子電極を有する請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】 プロトンを $10^{-3} \text{ mol/l} \sim 18 \text{ mol/l}$ 含有する水溶液又は非水溶液の電解質を有する請求項 1 又は 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】 電極活物質として下記一般式 (1) で示される構成単位を有するインドール系高分子を含有し、その高分子の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャパシタ。

【化 2】



(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基等を示し、少なくとも1つのRは水素原子以外の置換基を有する)

【請求項 5】 前記インドール系高分子を 30 重量%～95 重量%含有するインドール系高分子電極を有する請求項 4 に記載のキャパシタ。

【請求項 6】 プロトンを $10^{-3} \text{ mol/l} \sim 18 \text{ mol/l}$ 含有する水溶液又は非水溶液の電解質を有する請求項 4 又は 5 に記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池及びキャ

パシタに関し、詳しくは電極活物質としてインドール系高分子を用い、かつ、その電荷キャリアとしてプロトンを用いる二次電池及びキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 インドールを用いた発明として特開平 5-148320 号公報には、インドールモノマーを化学酸化重合することによりポリインドールを得る手法と、それらにより重合されたポリマーを含有した導電性デバイスの開示がある。しかし、インドールはポリインドールのみに限定し、導電性デバイスの用途が導電性フィルム、エレクトロクロミックデバイスである。

【0003】 一方、Electrochemical synthesis of polyindole and its evaluation for rechargeable battery application には、 $\text{Zn/ZnSO}_4/\text{Polyindole}$ で構成される電池の記載がある。しかしこの電池は中性の電解液を使用したものであり、中性の電解液中においては、電池の反応がドーパントアニオンのドープ・脱ドープを伴う反応のため、ドーパントのイオンサイズが大きく移動度が小さいため、急速の充放電を行うには問題があった。

【0004】

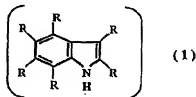
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、酸性雰囲気下において、高い安定性と高い反応性を有する高分子を電極活物質として用い、高い起電力と高いサイクル特性を併せ持ち、かつ急速充放電が可能な二次電池及びキャパシタを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に従って、電極活物質として下記一般式 (1) で示される構成単位を有するインドール系高分子を用い、その高分子の電荷キャリアとしてプロトンを用いる二次電池及びキャパシタが提供される。

【0006】

【化 3】

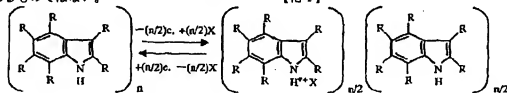


【0007】 式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基等を示し、少なくとも1つのRは水素原子以外の置換基を有する。また、Rの少なくとも2つは重合体を形成するための結合に使用され、この結合は二重結合もあり得る。

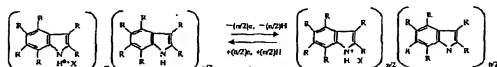
【0008】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0009】本発明の二次電池又はキャパシタの構造を図1に示した。図1の正極材料2としてインドール系高分子電極、負極材料4として例えばキノキサリン系高分子のようなプロトンの吸脱着を伴う反応により電荷を貯めることのできるnドープ型高分子又はその他のプロトンの吸脱着による反応をする高分子電極やプロトン存在下で活性な電極をそれぞれ集電体1上に形成したものを、電解液を含浸させたセパレータ3もしくはゲル電解質又は固体電解質を挟み対向配置させて構成し、かつ電解液がプロトンを含む二次電池又はキャパシタである。なお、負極材料は、プロトン存在下で活性であれば特に限定されるものではない。



反応式 (1)



反応式 (2)

【0013】反応式 (1) 及び反応式 (2) において、Xはハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硫酸イオン、アルキルスルホン酸、イオンアルキル硫酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及びトリフルオロ酢酸イオン等が挙げられるが、インドール系高分子に対しドーピング可能である限り限定されない。

【0014】インドール系高分子電極の導電性を確保するため、必要に応じて導電補助剤を添加することができる。導電補助剤としては、例えば、カーボンブラックや結晶性のカーボン、非結晶性のカーボン等の導電性が確保できる材料が挙げられる。また、これらの材料を集電体上に固定するために必要に応じて有機バインダーが用いられる。

【0015】以上の構成材料の混合比は任意であるが、単位重量又は単位体積当たりの効率を考慮すると、インドール系高分子30重量%～95重量%で、導電補助剤0重量%～50重量%で、また有機バインダー0重量%～20重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくはインドール系高分子60重量%～90重量%である。インドール系高分子が30重量%未満では、体積当たりの反応効率が低下し易く、95重量%を超えると電極としての導電性を確保するのが難しく好ましくない。

【0010】正極材料として使用するインドール系高分子は、電気化学的又は化学的手法により作成される。正極材料のインドール系高分子を合成するための出発物質は、電解重合、化学重合、縮合反応及び置換反応等の電気的又は化学的手法によりインドール骨格を有する高分子を形成する有機化合物である。

【0011】正極材料のインドール系高分子は、電気化学的又は化学的手法によりドーピングされる。下記反応式 (1) 及び反応式 (2) 中のXは、ドーパントイオンを表している。

【0012】

【化4】

【0016】本発明の電池及びキャパシタに使用する電解液は、プロトンを含む水溶液又は非水溶液である。プロトンの含有量としては、 $10^{-3} \text{ mol/l} \sim 18 \text{ mol/l}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \text{ mol/l} \sim 7 \text{ mol/l}$ である。プロトンの含有量が 10^{-3} mol/l 未満では、プロトン濃度が低いため電極材料の反応性が低下し、 18 mol/l を超えると酸性が強いため材料の活性が低下、また溶解するため好ましくない。これらのプロトンを含む電解液には必要に応じて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機スルホン酸塩、硫酸塩、硝酸塩及び過塩素酸塩等が添加されるが、水溶液又は非水溶液においては、イオン導電性を確保できる塩であることが好ましい。これらの塩は、種類、濃度ともに限定されない。

【0017】本発明の正極材料のインドール系高分子は、プロトンを含む電解液中において、2つの反応過程を有する〔反応式 (1) 及び (2)〕。図2にインドール系高分子の酸性水溶液中における典型的なサイクリックボルタモグラム (以後CVとする) を示す。図2の領域Ⅰ (およそ0～800 mV vs. Ag/AgCl 1付近) において、反応式 (1) のドーパントのドーピングを伴う反応が起こり、図2の領域Ⅱ (およそ800～1300 mV付近) において、反応式 (2) のプロトンの吸脱着を伴う反応が起こる。インドール系高

分子の反応式(2)の反応は、高い反応性を有し、かつサイクル性に優れていることを見いだした。

【0018】本発明は、プロトンを含む電解液中におけるインドール系高分子の反応式(2)(プロトンの吸脱着を伴う反応)を充電・放電の反応として利用するサイクル性の優れた高電圧型の二次電池及びキャパシタを提供することにある。

【0019】本発明の二次電池及びキャパシタの特性評価を行うにあたり、充放電試験を行った。充放電条件は、各電池の電極対向面積当たり、1、10、100 mA/cm²の充放電電流密度で充放電を行った。容量は、放電開始電圧(起電力)からその80%の電圧までの容量を放電容量とし、正極材料の活物質当たりの容量で表記した。また、充放電電流密度10 mA/cm²、放電深度60%、25℃での充放電サイクル試験を行い、初期容量の80%まで減少するサイクル数で各実施例と比較例の特性の比較を行った。

【0020】代表的なプロトン伝導性の導電性高分子であるポリアニリンや、キノン系高分子のポリジアミノアントラキノンと比較して、インドール系高分子は高い電位に酸化還元電位を持つ。例えば、ポリアニリンは酸性水溶液中で250 mV vs. Ag/AgClにプロトンの吸脱着を伴う反応が存在し、ポリジアミノアントラキノンは650 mV vs. Ag/AgClにプロトンの吸脱着を伴う反応が存在する。これらに対し、本発明のインドール系高分子は、酸性水溶液中において800~1300 mV vs. Ag/AgClにプロトンの吸脱着を伴う反応が存在するため、ポリアニリン及びポリジアミノアントラキノン等の高分子を用いた電池又はキャパシタよりも、最大1000 mV起電力を高めることができる。従って、起電力の高い二次電池及びキャパシタを得ることができる。

【0021】インドール系高分子は、低電位側のアニオンのドーブ・脱ドーブを伴う反応[反応式(1)]と高電位側のプロトンの吸脱着による反応[反応式(2)]を併せ持つ。本発明では、サイクル性の優れた高電位側の反応式(2)の反応を二次電池及びキャパシタの反応として用いることで、高い起電力を維持しつつ優れたサイクル特性を得ることができる。

【0022】インドール系高分子の反応式(2)は、イオンサイズの小さなプロトンの移動のみを伴う反応である。また本発明は、イオンサイズが最も小さく移動度が高いプロトンの移動を伴う反応を用いているため、急速充放電が可能な二次電池及びキャパシタを得ることができる。

【0023】

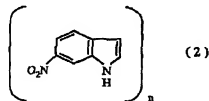
【実施例】以下に具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に示すが、本発明は材料や電池の構成等、ここに記載した構成に限定されない。

【0024】(実施例1)実施例1に用いた材料は、正

極材料2に下記構造式(2)のポリ(6-ニトロインドール)、負極材料4に下記構造式(3)のポリフェニルキノキサリン、電解液として40%硫酸(5.3 mol/l)を用いて以下の手順により二次電池を作製した。

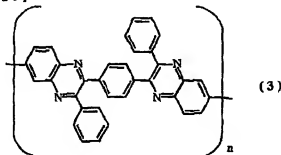
【0025】

【化5】



【0026】

【化6】



【0027】正極材料2の電極の作製手順は次の通りである。ポリ(6-ニトロインドール)と導電補助剤としての結晶性カーボンを重量比75:25で混合したものに、ジメチルホルムアミドを添加しポリ(6-ニトロインドール)を溶解処理してから120℃で乾燥した。これを粉砕し電池の電解液である40%硫酸(5.3 mol/l)を添加して電極ペーストを作製した。このペーストを厚み500 μmのガスケット5を付けた集電体1に成膜して正極材料2の電極を得た。

【0028】負極材料4の電極は、ポリフェニルキノキサリンと導電補助剤としてのケッチェンブラックとを重量比75:25で混合し、40%硫酸(5.3 mol/l)を添加して電極ペーストとし、正極側と同様にしてガスケット5を付けた集電体1に成膜して作製した。

【0029】それぞれの電極を14 kgf/cm²の圧力でプレスを行い、余分な硫酸を除いた後、40%硫酸(5.3 mol/l)を含浸させたセパレータを、これらの正極材料2と負極材料4で挟み図1の二次電池を作製した。

【0030】本実施例の正極材料のポリ(6-ニトロインドール)は、40%硫酸水溶液中で硫酸イオンをドーブした状態にあり、反応式(2)に相当するプロトンの吸脱着を伴う酸化還元反応が約900~1200 mV vs. Ag/AgClに存在している。ポリフェニルキノキサリンは同様の溶液中で、約100~100 mV vs. Ag/AgClに酸化還元反応が存在する。従って本実施例の二次電池は、起電力を1.2 Vとし、1

～100 mA/cm²の定電流充放電測定を行った。

【0031】本実施例の二次電池の測定結果を表1に、放電曲線を図3に示す。実施例1の二次電池は充放電電流密度1～100 mA/cm²で79～65 mAh/gが得られた。ポリ(6-ニトロインドール)の理論容量は84 mAh/gであるので、充放電電流密度1 mA/cm²において容量出現率は94%であり、非常に高い反応率であった。また、100 mA/cm²充放電電流密度での放電容量は、1 mA/cm²に対して82%の容量を維持しており、急速充放電特性に優れた二次電池であった。

【0032】更に、充放電電流密度10 mA/cm²、

表1

	電解液系	ドーパント	止極の反応に関与するイオン	電圧(V)	容量 (mAh/g)			サイクル性 (cycle)
					充放電電流密度 1mA/cm ²	充放電電流密度 10mA/cm ²	充放電電流密度 100mA/cm ²	
実施例1	水溶液	SO ₄ ²⁻	H ⁺	1.2	79	76	65	24000
2	水溶液	SO ₄ ²⁻	H ⁺	1.3	85	84	77	15000
3	PC溶液	ClO ₄ ⁻	H ⁺	2.2	67	63	52	12000
比較例1	水溶液	SO ₄ ²⁻	H ⁺	0.4 ₂₀	16	16	11	20000
2	水溶液	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻ 又はSO ₃ ²⁻	0.9	29	22	13	125

【0035】また、正極材料のポリ(6-ニトロインドール)の含有量を振って、1 mA/cm²で充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0036】

表2

ポリ(6-ニトロインドール) (重量%)	容量 (mAh/g)	容量 (mAh/ox)
30	81	8
45	81	14
60	79	21
75	79	53
90	63	52
95	51	45

【0037】更に、電解液の硫酸濃度を振って、1 mA/cm²で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

【0038】

表3

硫酸濃度 (mol/l)	容量 (mAh/g)
0.001	51
0.01	57
0.1	88
1	81
3	79
5	78
7	65
18	36

【0039】(実施例2) 実施例2の正極材料にはポリ(5-シアノインドール)、負極材料にはポリフェニルキノキサリン、電解液として40%硫酸水溶液を用いて

25℃での、放電深度60%におけるサイクル特性を表1に示す。本実施例の二次電池は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は24000サイクルであり、非常に優れたサイクル性を示した。

【0033】本実施例の二次電池は、起電力が1.2 Vであり、比較例1の二次電池と比較して0.8 Vの起電力の向上がはかれた。また、サイクル性に優れ、100 mA/cm²の急速充放電では1 mA/cm²と比べて、容量減少率が8.2%と非常に小さく、急速充放電特性に優れた二次電池であった。

【0034】

表1

二次電池を製作した。本実施例の二次電池の作製手順は、実施例1と同様である。

【0040】実施例2の正極材料のポリ(5-シアノインドール)は、電解液中で硫酸イオンをドーブした状態にあり、反応式(2)に相当するプロトンの吸脱着を伴う反応が約1000～1300 mV vs. Ag/AgClに存在している。従って、本実施例の二次電池の起電力を1.3 Vとして、1～100 mA/cm²の定電流充放電測定を行った。

【0041】本実施例の二次電池の測定結果を表1に、放電曲線を図4に示した。図4は、各実施例(実施例1～実施例3)の10 mA/cm²における放電曲線をまとめたものである。

【0042】本実施例の放電容量は、充放電電流密度1～100 mA/cm²で85～77 mAh/gが得られた。ポリ(5-シアノインドール)の理論容量は96 mAh/gであるので、充放電電流密度1 mA/cm²における容量出現率は89%であった。

【0043】更に、充放電電流密度10 mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表1に示す。実施例2の二次電池は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は15000サイクルであった。

【0044】本実施例の二次電池は、実施例1と比較して起電力が0.1 V増大し、容量も1 mA/cm²において7.6%向上した。更に、100 mA/cm²の充放電電流密度での放電容量は、1 mA/cm²に対する

容量減少率が91%と非常に小さく、非常に優れた充放電特性を示した。

【0045】(実施例3) 実施例3の正極材料にはポリ(6-ニトロインドール)、負極材料にはポリフェニルキノキサリ、電解液には1mol/lテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと0.1mol/lトリフルオロ酢酸とを含有したプロピレンカーボネート(以後PCとする)を用いて電池を作製した。本実施例の電池の作製手順は、実施例1の硫酸水溶液をPC溶液に代えて同様の手順で作製した。

【0046】本実施例において、正極材料のポリ(6-ニトロインドール)は、電解液中でテトラフルオロホウ酸イオンをドープした状態にあり、反応式(2)に相当するプロトンの吸脱着を伴う反応の酸化還元電位は約800~1200mV vs. Ag/AgClにあり、負極材料のポリフェニルキノキサリンの酸化還元電位は約-1100~-900mV vs. Ag/AgClにある。従って、本実施例の電池の起電力を2.3Vとして、1~100mA/cm²の定電流充放電測定を行った。

【0047】本実施例の二次電池の測定結果を表1に、放電曲線を図4に示した。図4は、各実施例(実施例1~実施例3)の10mA/cm²における放電曲線をまとめたものである。

【0048】本実施例の放電容量は、充放電電流密度1~100mA/cm²で67~52mAh/gが得られた。ポリ(6-ニトロインドール)の理論容量は84mAh/gであるので、充放電電流密度1mA/cm²における容量出現率は79%であった。

【0049】更に、充放電電流密度10mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表1に示す。実施例3の二次電池は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は12000サイクルであった。

【0050】電極材料は、非水溶液を用いたときに酸化還元電位が大幅にシフトする場合がある。本実施例では、非水溶液を用いることで負極材料の酸化還元電位が大きく低電位側へシフトしたため、電池の起電力が増加した。

【0051】(比較例の構成) 正極材料としてポリアニリン、負極材料としてポリフェニルキノキサリ、電解液には40%硫酸水溶液を用いて二次電池を作製した。本比較例の二次電池の作製手順は、実施例1と同様である。

【0052】ポリアニリンの40%硫酸水溶液中でのCVを図5に示す。ポリアニリンのプロトン吸脱着を伴う反応は図6に示したCVの低電位側の反応(の領域)に該当し、高電位側の反応はアニオンのドープ・脱ドープを伴う反応(の領域)である。従って、サイクル性の高い二次電池を構成するためには電池の起電力は非常に低くなり、起電力を高めるには第二酸化還元反応を使

用しなければならず、その場合にはサイクル性が低下する。

【0053】本比較例の構成の二次電池においては、(i)サイクル性を確保するためには電池の起電力が低くなる、また、(ii)電池の起電力を確保するためにはサイクル性が低くなるという矛盾点がある。これについて特性比較を行った。低電位側の反応を伴う電池(の領域)を比較例1、高電位側の反応を伴う電池(の領域)を比較例2とした。

10 【0054】(比較例1) 比較例1の10mA/cm²における放電曲線を図6に示す。放電曲線は、電位の平坦部分がなくキャパシタの放電曲線に近い挙動を示した。その理由は、正極材料と負極材料の反応電位が極めて近いため、それぞれの放電が終了する前に両電極の電位が同じになるため、放電曲線に平坦部分がでなくなる。

【0055】比較例1は、電池の起電力が0.4V、10mA/cm²での容量(起電力の80%までの放電容量)は16mAh/gであった。また、充放電電流密度10mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表1に示す。比較例1は、容量が初期容量の80%まで減少するサイクル数は20000サイクルであった。

20 【0056】(比較例2) 比較例2の10mA/cm²における放電曲線を図6に示す。本比較例は、電位降下する部分が現れた。これは、正極のアニオンのドープ・脱ドープの反応(図5の反応)が終了した時点で負極の放電がほぼ終了したためである。

【0057】比較例2は、電池の起電力が0.9V、10mA/cm²での容量(起電力の80%までの放電容量)は29mAh/gであった。また、充放電電流密度10mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表1に示す。比較例2は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は非常に少なく125サイクルであった。これは、ポリアニリンのサイクル性の低い領域の反応(図5の反応)を用いたためである。

【0058】(実施例4) 本実施例のキャパシタの正極材料2にはポリ(6-ニトロインドール)、負極材料4にはポリアニリン、電解液として40%硫酸水溶液を用いて以下の手順によりキャパシタを作製した。

30 【0059】正極材料2の電極の作製手順は、実施例1と同様にして作製した。負極材料4の電極は、ポリアニリンと導電補助剤としての結晶性カーボンを重量比75:25で混合し、40%硫酸を添加して電極ペーストとし、正極側と同様にガasket5をつけた集電体1に成膜して作製した。

【0060】それぞれの電極を14kgf/cm²の圧力でプレスを行い、余分な硫酸を除いた後、40%硫酸を含ませたセパレータを、これらの正極電極2と負極電極4で挟み図1のキャパシタを作製した。

【0061】本実施例の正極材料のポリ(6-ニトロインドール)は、40%硫酸水溶液中で硫酸イオンをドープした状態にあり、反応式(2)に相当するプロトンの吸脱着を伴う酸化還元反応は図2の「の領域(約900~1200mV vs. Ag/AgCl)」に存在している。負極材料のポリアニリンのプロトンの吸脱着を伴う酸化還元反応は図5の「の領域(約-200~500mV vs. Ag/AgCl)」である。従って、本実施例のキャパシタの起電力を1.3Vとして、測定を行った。本実施例では、1.3V定電圧充放電、100mA/cm²の定電流放電による測定を行った。

【0062】本実施例のキャパシタの測定結果を表4に、放電曲線を図7に示した。本実施例で用いた電極材料の反応は、それぞれの反応電位が近接しており、従って放電時に平坦部分を持たないキャパシタの放電曲線となった。

【0063】本実施例の放電容量は、放電開始電圧からその80%までの容量は、18mAh/gが得られた。また、全放電容量は81mAh/cm²であった。更に、充放電電流密度100mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表4に示す。実施例4は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は32000サイクルであった。

【0064】本実施例のキャパシタは、1.3Vと高い電圧でありながら、32000サイクルの優れたサイクル性を有するものであった。

【0065】(比較例3)比較例3のキャパシタの正極材料にはポリアニリン、負極材料にはポリアニリン、電解液として40%硫酸水溶液を用いて以下の手順により

キャパシタを作製した。正極材料の電極、負極材料の電極の作製手段は、実施例1、実施例4と同様にして作製した。

【0066】本比較例のキャパシタにおいて、正極材料のポリアニリンの反応は、アニオンのドープ・脱ドープを伴う酸化還元反応(図5の「の領域」)であり、負極材料のポリアニリンの反応は、プロトンの吸脱着を伴う酸化還元反応(図5の「の領域」)である。従って、本比較例の電池の起電力を1.3Vとして、実施例4と同様にして測定を行った。

【0067】本比較例のキャパシタの測定結果を表4に、放電曲線を図7に示した。本比較例においても、実施例4と同様に電極材料の反応は、それぞれの反応電位が近接しており、従って放電時に平坦部分を持たないキャパシタの放電曲線となった。

【0068】本比較例の放電容量は、放電開始電圧からその80%までの容量は、11mAh/gが得られた。また、全放電容量は62mAh/cm²であった。更に、充放電電流密度100mA/cm²、25℃での、60%の放電深度におけるサイクル特性を表4に示す。比較例3は、初期容量の80%まで減少するサイクル数は85サイクルと非常に低いサイクル性であった。

【0069】本比較例は、正極に反応速度の遅いポリアニリンのアニオンのドープ・脱ドープの反応を利用しているため、容量が低く、急速充放電のサイクル特性が低くなった。

【0070】

【表4】

	電解液系	ドーパント	正極の反応に関与するイオン	電圧(V)	容量 (mAh/g)		サイクル性 (cycle)
					開始電圧の80%まで 100mA/cm ²	全容量 100mA/cm ²	
実施例4	水溶液	SO ₄ ²⁻	H ⁺	1.3	18	81	32000
比較例3	水溶液	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻ 又は SO ₃ ²⁻	1.3	11	62	85

【0071】

【発明の効果】電極物質としてインドール系高分子を用い、その高分子の電荷キャリアとしてプロトンを用いる本発明により、高い起電力と高いサイクル特性を併せ持ち、かつ急速充放電が可能な二次電池及びキャパシタを提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池又はキャパシタの断面図である。

【図2】インドール系高分子の酸性水溶液におけるサイクリックボルタモグラムの放電曲線である。

【図3】実施例1の二次電池の放電曲線である。

【図4】実施例1~3の二次電池の10mA/cm²に

における放電曲線である。

【図5】ポリアニリンの40%硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムである。

【図6】比較例1及び2の二次電池の10mA/cm²における放電曲線である。

【図7】実施例4及び比較例3のキャパシタの放電曲線である。

【符号の説明】

1 集電体

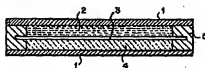
2 正極材料

3 電解液を含浸したセパレータ又はゲル電解質や固体電解質

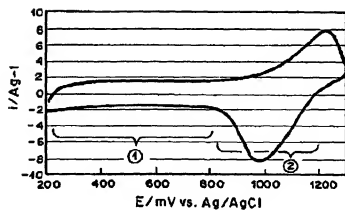
4 負極材料

5 ガスケット

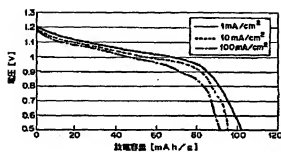
【図 1】



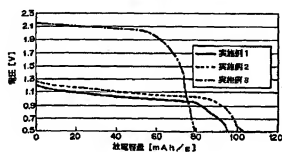
【図 2】



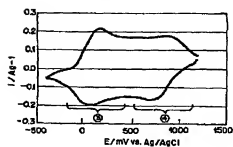
【図 3】



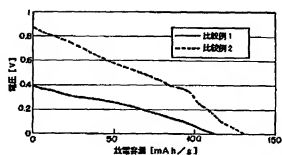
【図 4】



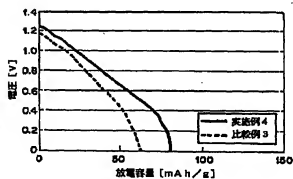
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 正樹
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 原田 学
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 黒崎 雅人
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
Fターム(参考) 4J043 PA02 QB01 SA03 SA05 SA14
SA44 SA47 SA51 SA62 SA71
SA72 SA81 SA82 UA412
XA28 ZB47
5H003 AA04 BB03 BB34 BD06
5H029 AJ05 AK16 AL16 AM00 AM03
BJ04 HJ01 HJ02 HJ10